

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月13日 (13.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/021005 A1

(51) 国際特許分類: C23C 18/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/08655

(22) 国際出願日: 2002年8月28日 (28.08.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-262790 2001年8月31日 (31.08.2001) JP
特願2002-107356 2002年4月10日 (10.04.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 関東化成工業株式会社 (KANTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒239-0806 神奈川県 横須賀市 池田町4丁目4番1号 Kanagawa (JP). 有限会社関東学院大学表面工学研究所 (KANTO GAKUIN UNIVERSITY SURFACE ENGINEERING RESEARCH INSTITUTE) [JP/JP]; 〒236-8501 神奈川県横浜市金沢区六浦東一丁目50番1号 Kanagawa (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1 Aichi (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 本間 英夫 (HONMA, Hideo) [JP/JP]; 〒235-0033 神奈川県 横浜市 磯子区杉田町8丁目1番地60号 Kanagawa (JP). 川原 敦 (KAWAHARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒236-0031

(74) 代理人: 五十嵐 和壽, 外 (IGARASHI, Kazutoshi et al.); 〒102-0083 東京都 千代田区 銀座4丁目5番地 K-Sビルスワン国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

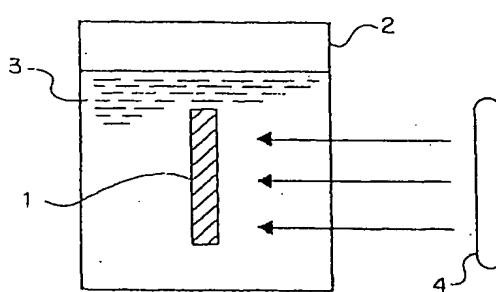
(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF PLATING NONCONDUCTOR PRODUCT

(54) 発明の名称: 不導体製品のめっき方法



(57) Abstract: A nonconductor product is immersed in a semiconductor-powder-suspended liquid and irradiated with light in the liquid to form polar radicals on the surface of the nonconductor product, and electroless plating is conducted on the polar radical-formed surface. Electroless plating is conducted after a resin product is ultraviolet-treated by irradiating it with a UV ray via water or an aqueous solution. An electroless plating or electroplating is further conducted on the electroless-plated layer with a dissimilar or similar metal. In this way, a plated nonconductor product can be obtained that is free from problems of environmental pollution and waste liquid treatment, and has a plating layer and a nonconductor product surface firmly bonded together. When resin is used, the thermal distortion of a resin material is prevented, and the bonding strength of a plating film can be improved.

(統葉有)

WO 03/021005 A1



(57) 要約:

半導体粉末を懸濁させた液に不導体製品を浸漬し、該液中で光を照射することにより、不導体製品の表面に極性基を形成させ、該極性基が形成された表面に無電解めっきを行う。樹脂製品に水又は水溶液を介して紫外線を照射する紫外線処理を行った後に無電解めっきを行う。また、無電解めっきにより形成された無電解めっき層上に、さらに異種又は同種の金属の無電解めっき又は電気めっきを行う。このようにすることによって、環境汚染や廃液処理等の問題がなく、めっき層と不導体製品表面とが強固に密着しているめっきされた不導体製品を得ることができ、また樹脂を対象とした場合、樹脂素材の熱変形を防止するとともに、めっき被膜の付着強度を向上させることができる。

明細書

不導体製品のめっき方法

5 技術分野

本発明は、不導体製品の表面に無電解めっき処理を施すにあたって、それらの製品を前処理してから無電解めっきを行う不導体製品のめっき方法、形成された無電解めっき層上に無電解めっき又は電気めっきを施す不導体製品のめっき方法、さらにこれらの方法によって得られるめっきされた不導体製品に関するものであり、該めっきされた不導体製品は、車両、情報機器、事務機器、装飾品等に有效地に利用される。

背景技術

15 不導体製品に導電性や金属光沢を付与する方法として、不導体製品に真空中で金属を蒸着する方法、金属をスパッタリングする方法、あるいは無電解めっきする方法等が知られている。無電解めっきとは、溶液中の金属イオンを化学的に還元析出させ、素材表面に金属被膜を形成させる方法をいい、電力によって電解析出させる電気めっきと異なり樹脂等の絶縁体にも金属被膜を形成させることができる。

20 ところが、無電解めっき処理によって形成されためっき被膜は、素材表面に対する付着強度が十分でないという問題がある。そのため、無電解めっきをする場合、その前処理として、不導体製品の表面を化学的にエッティング処理を行う表面粗化、極性基付与、及び触媒化の処理をして、無電解めっきを行うという方法が知られている。表面粗化及び極性基付与の処理には、主に、クロム酸や過マンガン酸、硫酸等の薬品が用いられており、これらの薬品は、環境汚染の原因となり、廃液処理に莫大

な処理費がかかるといった問題があった。また、表面粗化及び極性基付与の処理として、プラズマ、コロナ放電等による処理が行われている。プラズマ、コロナ放電等による処理は、一般的に真空中で行わなければならぬため、生産性に問題があり、代替処理方法の開発が望まれていた。

ところで、樹脂製品を対象として無電解めっきする方法として、特開平1-092377号公報には、樹脂成形品をオゾンガスで前処理し、その後無電解めっき処理する方法が開示されている。同公報によれば、オゾンガスによって樹脂表面の不飽和結合が開裂して低分子化し、表面に化学組成の異なる分子が混在することによって平滑性が失われ粗面化する。

したがって、無電解めっきによって形成された被膜が粗面にしっかりと入りこみ、容易に剥離しなくなる、と記載されている。

上記した方法では、樹脂表面を粗面化するという、いわゆる投錨効果によってめっき被膜の付着強度を高めている。しかしながら粗面化する方法では、樹脂表面の平滑度が低くなってしまうので、意匠性の高い金属光沢を得るためにには、めっき被膜を厚くしなければならず、工数が多大になるという不具合がある。

そこで特開平8-253869号公報には、樹脂表面に紫外線を照射した後に無電解めっきを行う方法が開示されている。この方法によれば、紫外線照射によって樹脂表面が活性化され、活性化された樹脂表面の活性基がめっき材料である金属粒子と化学的な結合を生じるため、めっき被膜の付着強度が向上する。また樹脂の表面が粗面化されにくいので、意匠性の高い金属光沢が得られる。

また特開平10-88361号公報には、無電解めっきの前処理として、樹脂成形体に紫外線を照射した後、ポリオキシエチレン結合を有する非イオン系界面活性剤を含有するアルカリ溶液と接触させる方法が開示され

ている。この方法によっても、紫外線照射によって樹脂表面が活性化されるとともに樹脂表面が粗面化されにくいので、意匠性の高い金属光沢が得られる。

ところが紫外線を照射するための光源からは、紫外線ばかりでなく赤外線あるいは遠赤外線も発生する。また樹脂表面を活性化させるためには、大きなエネルギーが必要であり、比較的長時間の照射が必要となる。したがって樹脂成形体には、紫外線照射時に光源から大きな熱量が加わるため、樹脂の種類によっては熱変形が生じるという不具合があった。さらに樹脂成形体の形状によっては、紫外線照射の光軸の死角となる陰の部分が生じ、その陰の部分に紫外線を照射することが困難な場合もある。

また本発明者らの研究によれば、紫外線の照射量が多すぎるとめっき被膜の付着強度が逆に低下するという現象があることも明らかとなつた。

また、不導体製品に金属光沢を付与する方法として、これらの方法によって、満足される場合もあるが、用途により、さらに、より高い耐久性や装飾性が要求される場合には、さらにその上に無電解めっき又は電気めっきすることが求められることがある。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、本発明の課題は、第1に、不導体製品の無電解めっきの前処理の際、環境汚染や廃液処理等の問題がなく、めっき層と不導体製品表面とが強固に密着しているめっきされた不導体製品を得ることができる不導体製品のめっき方法を提供すること、第2に、めっき対象を樹脂製品として、紫外線照射を利用した無電解めっきの前処理の際、樹脂製品の熱変形を防止するととも、めっき被膜の付着強度をさらに向上させることができる不導体製品のめっき方法を提供すること、第3に、めっき耐久性や装飾性のより高

いめっき被膜が形成される不導体製品のめっき方法を提供すること、第4に、それらの方法により得られためっきされた不導体製品を提供することを目的とする。

5 発明の開示

上記第1の課題を解決する発明は、半導体粉末を懸濁させた液に不導体製品を浸漬し、該液中で光を照射することにより、不導体製品の表面に極性基を形成させ、該極性基が形成された表面に無電解めっきを行うことを特徴とする不導体製品のめっき方法である。

10 そして、この発明において、半導体としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、リン化ガリウム、炭化ケイ素、酸化インジウム及び酸化バナジウムで構成された群から選択されるものが好ましいものとして例示され、半導体粉末の粒径は0.1～1000μmであることが好ましい。さらに、この発明において、半導体粉末を懸濁した液が水性又は非水性の液であることが好ましく、また、照射する光としては紫外光又は可視光が好ましく、極性基が不導体製品の表面に直接形成されることが好ましい。またさらに、この発明において、不導体製品の素材として、樹脂、ゴム、セラミック及びガラスで構成された群から選択された材料が好ましいものとして例示され、不導体製品が樹脂よりなる場合15 20 、該樹脂が半導体粉末を含有していてもよい。

上記第2の課題を解決する発明は、樹脂製品に水又は水溶液を介して紫外線を照射する紫外線処理を行った後に無電解めっき処理することを特徴とする不導体製品のめっき方法である。

この発明において、紫外線処理は、樹脂素材を水又は水溶液中に浸漬し気泡をバーリングしながら行うことが好ましい。また用いる水溶液は、酸化剤又はアルカリ物質を溶解した水溶液であることが好ましい。さ25

らに紫外線処理を行った後で、無電解めっきを行う前に、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む溶液と接触させる第2の処理を行うことが好ましい。

また、上記第3の課題を解決する発明は、前記発明において、無電解めっきにより形成された無電解めっき層上に、さらに異種又は同種の金属の電気めっきを行うめっき方法であり、また、無電解めっきにより形成された無電解めっき層上に、さらに異種又は同種の金属の無電解めっきを行うめっき方法である。

なお、前記の発明において、無電解めっき金属として、ニッケル、銅、金、銀、及びそれらの金属化合物で構成された群から選択される金属が例示される。

上記第4の課題を解決する発明は、前記不導体製品のめっき方法により得られるめっきされた不導体製品である。

15 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例で紫外線処理を行っている状態を示す説明図であり、図において、1は樹脂板を、2は透明石英製容器を、3は純水を、4は高圧水銀ランプを示す。

20 発明を実施するための最良の形態

以下本発明について詳細に説明する。

(1) 第1の課題を解決する発明である不導体製品のめっき方法は、半導体粉末を懸濁させた液に不導体製品を浸漬し、該液中で光を照射することで不導体製品表面に極性基を形成させ、極性基を形成させた表面に、常法により触媒付与及び活性化し、次いで無電解めっきを行うものである。

この発明で用いられる半導体粉末としては、光電極性を持つ半導体の粉末である。半導体の例としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、リン化ガリウム、炭化ケイ素、酸化インジウム及び酸化バナジウム等が好ましいものとして挙げられる。より好ましくは、アナターゼ型二酸化チタンである。

また、半導体粉末はいずれの形状であっても用いることができる。粉末の粒径は、0.1～1000μmのものが好ましく、0.1～10μmがより好ましく、0.1～5μmがさらに好ましい。特にアナターゼ型二酸化チタンの場合、粒径が0.1～3μmであることが好ましい。

この方法においては、不導体製品を、半導体粉末を懸濁させた液に浸漬するが、そのときの液は攪拌され、半導体粉末は溶液中に均一に分散されていることが好ましい。

本発明で用いる液には、半導体粉末が0.01～99重量%含まれることが好ましい。含まれる半導体粉末が0.01重量%未満であると、15 光照射処理の際に、不導体表面に極性基が十分に形成されない場合がある。半導体が99重量%を越えるとこれを均一に分散させることが困難となる場合がある。より好ましくは、0.1～20重量%である。

さらに、半導体粉末には、白金、パラジウム等の金属を半導体に対して0.01～10重量%担持させてもよい。半導体粉末に白金、パラジウム等の金属を担持させたものを用いると不導体製品の表面に極性基がより効果的に付与される。

本発明で用いる半導体粉末を懸濁させるための液は、水性又は非水性の液であり、半導体粉末を懸濁させるための水性の液としては、水、硫酸水溶液、硝酸水溶液等が挙げられ、スルファン基やニトロ基等を含む25 ものが好ましい。硫酸水溶液又は硝酸水溶液の濃度は、0.01～99重量%が好ましく、0.1～20重量%がより好ましい。したがって、

例えば、溶液中に硝酸が含まれると、ニトロ基が付与されることで、安定であった樹脂表面が不安定となり、その後形成されためっき層が強固に密着するので、好ましい。また、非水性の液としてはアルコール類、エーテル類が挙げられる。

5 また、半導体粉末を懸濁させるための液には、光増感剤を液全体に対して1～50重量%となるように加えてもよい。光増感剤を加えることによって不導体製品の表面に極性基が効果的に付与される。光増感剤としては、パラジウム、ニッケル、銅、鉄、金、白金等の各イオンが挙げられ、中でも鉄イオンが好ましい。

10 また、照射する光は、紫外光又は可視光が好ましく、特に紫外光の照射が好ましい。光源の例としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、タンクステンランプ、ハロゲンランプ、エキシマレーザー等の各種レーザー等、バリア放電ランプ、誘電体バリア放電ランプ、マイクロ波無電極放電ランプ、過度放電ランプ等を挙げができる。

15 また、例えば、不導体製品が樹脂である場合、紫外光により樹脂表面の結合が開裂するのでめっき層が安定し、好ましい。紫外光とは、紫外線とも呼ばれるもので、4～400nmの範囲の波長の光を意味する。また、可視光とは、可視光線とも呼ばれるもので、400～750nmの波長の光を意味する。

20 この方法では、光を照射することにより、不導体製品表面に極性基が形成される。光照射時間は用いる不導体製品や半導体粉末の種類により適宜選択されるが、1～180分間であることが好ましい。この際、半導体粉末の光電気化学反応により、不導体製品表面が酸化され、懸濁液中の極性基が不導体製品表面に付与されて、そこに極性基が形成され、

25 それにより化学結合が著しく増大し、めっき被膜との密着を強固にするものである。特に水銀灯を5～30分間照射することが好ましい。光を

照射する際に、不導体製品表面に吸着した半導体粉末を除去するために、一定時間ごとに超音波振動等をおこなうことがより好ましい。

不導体製品表面に形成される極性基として、例えば、カルボニル基（C=O）、カルボキシル基（COOH）等が挙げられる。半導体粉末として、例えばアナターゼ型二酸化チタンを用いた場合には、水との化学反応により生じた水酸化物ラジカルから反応が進行し、親水性をもつカルボニル基が不導体製品の表面に形成され、不導体製品表面の濡れ性が向上する。極性基は、不導体製品表面に常法により任意の層を形成させてその上に形成させてもよいが、不導体製品表面に直接形成することが好ましい。

この発明で不導体製品とは、電気抵抗の大きな物質、実用上は電気絶縁材料として用いられる材料を成形したものであり、これらの材料の例としては、樹脂、ゴム、セラミック、ガラス等が挙げられる。また、材料が樹脂である場合、用いられる樹脂の種類は、特に限定されず、例えば、アクリロニトリルバタジエンースチレン樹脂（ABS樹脂）、ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET樹脂）及びポリスチレン樹脂（PS樹脂）等が挙げられる。また、その形状はなんら限定されないが、例えば板状、球状、微粒子状等であってもよい。

この発明において、不導体製品として樹脂製品を用いる場合、前記した半導体粉末を樹脂製品中に含有させて用いてもよく、好ましい半導体粉末としてアナターゼ型二酸化チタンが挙げられる。樹脂中における半導体粉末の含有量は表面部において、80重量%以下であることが好ましい。

その後、極性基が形成された不導体製品表面に、無電解めっきを従来の無電解めっき処理と同様に行う。

(2) 第2の課題を解決する発明である不導体製品のめっき方法は、無電解めっき対象を樹脂製品とし、これに水又は水溶液を介して紫外線を照射する紫外線処理を行った後に無電解めっきを行うものである。樹脂製品とは、樹脂を成形したものという。

5 樹脂製品に水又は水溶液を介して紫外線を照射する際、熱線は先ず水又は水溶液に吸収され、あるいは水の蒸発によって樹脂製品が冷却されるので、樹脂製品の過熱が防止され熱変形を防止することができる。また、紫外線の照射量が多くなっても、めっき被膜の付着強度が低下するような不具合がない。これは、水の水酸基によって樹脂表面がある程度酸化されて活性化するためと考えられる。

10 樹脂製品に水又は水溶液を介して紫外線を照射するには、樹脂製品の少なくとも照射表面を水又は水溶液で濡らした状態として紫外線を照射することもできるが、樹脂製品を水又は水溶液中に浸漬した状態で、その容器の外部から紫外線を照射するのが好ましい。このようにすれば、15 十分な水量を確保できるので、樹脂製品の昇温をより抑制でき熱変形をさらに防止することができる。

15 ここで用いる樹脂としては、紫外線照射によって表面に極性基が生成するものが用いられ、このような樹脂としてはポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、A B S樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体（20 A S樹脂）、P S樹脂、アクリロニトリル樹脂（A N樹脂）、エポキシ樹脂、ポリメチルメタアクリレート樹脂（P MMA樹脂）、ポリアセタール樹脂（P A樹脂）、ポリエステル樹脂、ポリオキシメチレン（P O M樹脂）、ポリカーボネート（P C樹脂）、P E T樹脂、ポリブチレンテレフタレート（P B T樹脂）、ポリイミド樹脂及びポリフェニルサル25 フайд樹脂などが例示される。

照射される紫外線は、紫外領域にある電磁波であれば用いることがで

きるが、樹脂製品の表面を活性化させるという観点からは、波長が 50
～ 400 nm の範囲の電磁波を用いることが好ましく、310 nm 以下
、好ましくは 260 nm 以下、さらに好ましくは 150 ～ 200 nm 程
度である。また紫外線の照射量は 50 mJ / cm² 以上であることが好
5 ましい。

10 このような紫外線を照射できる光源としては、低圧水銀ランプ、高圧
水銀ランプ、エキシマレーザー、バリア放電ランプ、誘電体バリア放電
ランプ、マイクロ波無電極放電ランプ、過度放電ランプなどを用いるこ
とができる。水又は水溶液中に樹脂製品を浸漬して紫外線を照射する場
合には、紫外線を透過しやすい容器を用いることが好ましく、透明石英
15 製の容器を用いることが特に好ましい。

前記水溶液としては、酸化剤又はアルカリ物質が溶解した水溶液を用
いることが好ましい。酸化剤又はアルカリ物質が溶解した水溶液を用い
れば、紫外線照射による樹脂表面の活性化が促進されるため、紫外線の
15 照射量を少なくしてもめっき被膜の付着強度が向上する。したがって樹
脂製品の受ける熱量を低減することができ、熱変形をさらに防止するこ
とができる。なお紫外線の照射量を少なくするには、光源を少なくして
もよいし、照射時間を短くしてもよい。

酸化剤としては過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム、過酸化ナト
20 リウム、過酸化カリウム、過酸化水素などが例示される。またアルカリ
物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が好ましいが、場
合によってはアンモニア等も用いることができる。なお水溶液中の酸化
剤又はアルカリ物質の濃度は特に制限されないが、酸化剤又はアルカリ
物質の種類及び樹脂製品の種類に応じて試行錯誤的に決定するのが好
25 ましい。

さらに、樹脂製品を水又は水溶液中に浸漬して紫外線を照射する場合

には、気泡をバーリングしながら行なうことが好ましい。このようにすれば、紫外線が気泡によって乱反射されるため、照射される紫外線光軸の死角となる樹脂製品の陰の部分にも紫外線を照射することが可能となり、その陰の部分にも高い付着強度をもつめっき被膜を形成することができる。
5 この気泡としては空気でよいが、オゾン等の酸化性ガスを用いることも好ましい。

上記した紫外線処理後の樹脂製品は、そのまま無電解めっき処理してもよいが、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む溶液を樹脂製品と接触させる第2の処理
10 行なうことが好ましい。

この第2の処理工程では、界面活性剤は、紫外線処理後の樹脂製品表面に表出する極性基にその疎水基が吸着すると考えられる。またアルカリ成分は、樹脂製品の表面を分子レベルで溶解する機能をもち、樹脂製品表面の脆化層を除去して極性基をより多く表出させる。したがって、
15 脆化層の除去により表出した新たな極性基にも界面活性剤が吸着する。

界面活性剤としては、C=O及びC—OHからなる少なくとも一方の極性基に対して疎水基が吸着しやすいものが用いられ、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方が用いられる。陽イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤を用いた場合、めっき被膜が形成
20 されなかったり、効果の発現が困難となる。陰イオン性界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ステアリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸カリウム等が例示される。また非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリエチレングリコールドデシルエーテル等が例示される。

25 アルカリ成分としては、樹脂製品の表面を分子レベルで溶解して脆化層を除去できるものを用いることができ、水酸化ナトリウム、水酸化力

リウム、水酸化リチウム等を用いることができる。

界面活性剤とアルカリ成分とを含む溶液の溶媒としては、極性溶媒を用いることが好ましく、水を代表的に用いることができるが、場合によつてはアルコール系溶媒あるいは水-アルコール混合溶媒を用いてもよい。また溶液を樹脂製品と接触させるには、樹脂製品を溶液中に浸漬する方法、樹脂製品表面に溶液を塗布する方法、樹脂製品表面に溶液をスプレーする方法などで行うことができる。

溶液中の界面活性剤の濃度は、0.01～10g/Lの範囲とすることが好ましい。界面活性剤の濃度が0.01g/Lより低いとめっき被膜の付着性が低下し、10g/Lより高くなると、樹脂製品表面に界面活性剤が会合状態となって余分な界面活性剤が不純物として残留するため、めっき被膜の付着性が低下するようになる。この場合には、処理後に樹脂製品を水洗して余分な界面活性剤を除去すればよい。

また溶液中のアルカリ成分の濃度は、pH値で1.2以上が好ましい。

pH値が1.2未満であっても効果は得られるが、表出する極性基が少くなり、触媒金属の付着性が低下してめっき被膜の形成が困難となる。

第2の処理における溶液と樹脂製品との接触時間は特に制限されないが、室温で1分以上とするのが好ましい。接触時間が短すぎると、極性基に吸着する界面活性剤量が不足してめっき被膜の付着性が低下する場合がある。しかし接触時間が長くなり過ぎると、極性基が表出した層まで溶解して無電解めっきが困難となる場合があるので、1～5分間程度で十分である。また温度は高い方が好ましく、温度が高いほど接触時間を短縮することが可能であるが、室温～60°C程度で十分である。

第2の処理は、アルカリ成分のみを含む水溶液で処理した後に界面活性剤を吸着させてもよいが、界面活性剤を吸着させるまでの間に再び脆化層が形成されてしまう場合があるので、陰イオン性界面活性剤及び非

イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とが共存する状態で行なうことが好ましい。

なお第2の処理後、水洗してアルカリ成分を除去する工程を行なってもよい。界面活性剤は極性基に強固に吸着しているので、水洗する程度では除去されず吸着した状態が維持されることがわかっている。したがって上記処理された樹脂製品は、無電解めっき処理までに時間が経過しても効果が失われることがない。

そして無電解めっき処理では、界面活性剤が吸着した樹脂製品が先ず触媒と接触させられる。すると、極性基に吸着している界面活性剤の親水基に触媒が吸着すると考えられる。そして触媒が十分に吸着している樹脂製品に対して無電解めっき処理を施すことにより、界面活性剤が極性基から外れるとともにめっき金属が極性基と結合すると考えられ、特に付着強度に優れためっき被膜を形成することができる。

触媒としては、 Pd^{2+} 等、従来の無電解めっき処理に用いられる触媒を用いることができる。触媒を樹脂製品の表面に吸着させるには、触媒溶液を樹脂製品の表面に接触させればよく、上記した溶液の接触と同様に行なうことができる。また接触時間、温度等の条件も、従来と同様でよい。また無電解めっき処理の条件、析出させる金属種等も制限されず、従来の無電解めっき処理と同様に行なうことができる。

(3) 前記(1)及び(2)の不導体製品のめっき方法によって形成された無電解めっき層上に、さらに定法により、無電解めっき又は電気めっきを行うと、耐久性がより優れためっき層を得ることができるので、無電解めっき層上に、さらに無電解めっき又は電気めっきを行うことが好ましい。

前記(1)の不導体製品のめっき方法、(2)の不導体製品のめっき方法及び(3)の不導体製品のめっき方法において、無電解めっき金属

としては、例えば、ニッケル、銅、金、銀、及び、それらの金属化合物等で構成された群から選択された金属が挙げられ、好ましくは、ニッケル又は銅である。電気めっき金属の例としては、銅、ニッケル、クロム、スズーニッケル、金等が挙げられる。

5 (4) 前記 (1) ~ (3) の不導体製品のめっき方法によって得られためっきされた不導体製品は、板状のものにめっきしたものはプリント配線板等として用いられ、微粒子状のものにめっきしたものは導電性微粒子として、これをビヒクル中に分散させたものは、導電性接着剤や塗料等として用いられる。またプリント配線板として用いる場合、基板上に
10 めっき層と絶縁層を交互に積層した多層構造としてもよい。また、めっきされた不導体製品は金属光沢を有していてめっき被膜は素材表面に強固に付着しており、例えば、車輌、情報機器、事務機器等の部品や装飾品等にも用いることができる。

(実施例)

15 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されない。

実施例 1

不導体製品として、A B S樹脂で作成した樹脂基板 (2 5 × 1 0 0 m
20 m) を用いた。5 重量%硝酸水溶液に、半導体粉末である、平均粒径 1 . 0 μ mのアナターゼ型二酸化チタンを 1 0 重量%となるように加え、マグネチックスターラーで攪拌し、均一に分散懸濁させた液を得た。A B S樹脂基板を該液に浸漬し、該液中で水銀灯を光源とした波長 2 4 5 n mの紫外光を 1 0 分間照射し、A B S樹脂基板の表面にカルボニル基を形成させた。カルボニル基を形成させた樹脂基板表面を常法により活性化し無電解ニッケルめっきを行った。その後、さらに電気銅めっきを行った。得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は 1 . 0 k g f /

cm以上であった。また、直接紫外光が照射されなかった基板の裏側も照射された部分と同様に無電解めっき時に無電解ニッケルめっきされ、電気めっき時に電気銅めっきされていて、得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は 1. 0 kgf/cm以上であった。

5 密着力は、電気めっき後に、めっき層から樹脂基板に達する切り込みを 1 cm 幅で入れ、引っ張り試験機にてめっき被膜の付着強度を測定した。

実施例 2

不導体製品として、ポリイミド樹脂で作成した樹脂基板 (25 × 10 10 0 mm) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、ポリイミド樹脂基板表面にカルボニル基を形成させ、常法により無電解ニッケルめっきを行い、さらに電気銅めっきを行った。得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は 1. 0 kgf/cm以上であった。また、直接紫外光が照射されなかった基板の裏側も照射された部分と同様に無電解めっき時に無電解ニッケルめっきされ、さらに電気めっき時に電気銅めっきされていて、得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は 1. 0 kgf/cm以上であった。

実施例 3

不導体製品として、エポキシ樹脂で作成した樹脂基板 (25 × 100 20 mm) を用いたこと、10 重量% 硝酸水溶液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、エポキシ樹脂基板表面にカルボニル基を形成させ、常法により無電解ニッケルめっきを行い、さらに電気銅めっきを行った。得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は 1. 0 kgf/cm以上であった。また、同エポキシ樹脂基板に穴径 1 mm のスルーホールを開け、同様にして、無電解銅めっきを行い、さらに電気銅めっきを行った。得られためっきされたエポキシ樹脂基板に対して、JIS C5012 8.3 に

よるめっきスルーホールの引き抜き試験を行ったところ 8 kg 以上であった。

実施例 4

不導体製品として、ポリイミド樹脂で作成したフレキシブル樹脂基板 (25 × 100 mm) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、ポリイミド樹脂基板表面にカルボニル基を形成させ、常法により無電解銅めっきを行った。その後、さらに、無電解銅めっき層上に電気銅めっきを行った。得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は、0.7 kgf/cm 以上であった。また、直接紫外光が照射されなかった基板の裏側も照射された部分と同様に無電解めっき時に無電解銅めっきされ、さらに電気めっき時に電気銅めっきされていて、得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は 0.7 kgf/cm 以上であった。

実施例 5

不導体製品として、PET (ポリエチレンテレフタレート) 樹脂で作成したフレキシブル樹脂基板 (25 × 100 mm) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、PET 樹脂基板表面にカルボニル基を形成させ、常法により無電解銅めっきを行った。さらに、無電解銅めっき層上に電気銅めっきを行った。得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は、0.9 kgf/cm 以上であった。また、直接紫外光が照射されなかった基板の裏側も照射された部分と同様に無電解めっき時に無電解銅めっきされ、さらに電気めっき時に電気銅めっきされていて、得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は 0.9 kgf/cm 以上であった。

実施例 6

不導体製品として、液状のエポキシ樹脂に平均粒径 1.0 μm のアナターゼ型二酸化チタンを 50 重量% となるように均一に混合させたものを、エポキシ製基板 (25 × 100 mm) に厚さ 50 μm になるように

塗布したものを用いたこと、10重量%硝酸水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして、エポキシ樹脂基板表面にカルボニル基を形成させ、常法により無電解銅めっきを行い、さらに電気銅めっきを行った。得られためっき層と樹脂基板表面との密着力は1.0kgf/cm以上
5 であった。

実施例7

不導体製品として、ボリスチレン樹脂で作成した平均粒径5μmの球状微粒子を用い、10重量%硝酸水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ボリスチレン樹脂製の球状微粒子表面にカルボニル基を形成させた。次いでカルボニル基を形成させたボリスチレン樹脂製微粒子を常法により、活性化させ、無電解ニッケルめっきを行った。その後さらに、無電解金めっきを行ったところ、めっき層は良好な密着力を示し導電性微粒子として利用できるものであった。

実施例8

15 不導体製品として脱脂されたABS製の樹脂板1を用い、これを第1図に示すように透明石英製の容器2中に満たされた純水3中に浸漬し、1kWの高圧水銀ランプ4を用いて容器2の外部より樹脂板1に紫外線を照射した。紫外線の照射時間を1分、3分、5分、7分及び10分の5水準とし、それぞれ紫外線処理された樹脂板1を作成した。

20 次にNaOHを50g/Lとラウリル硫酸ナトリウムを1g/L溶解した混合水溶液を60°Cに加熱し、そこへ紫外線処理後の各樹脂板を2分間浸漬して陰イオン性界面活性剤(ラウリル硫酸ナトリウム)を吸着させた。

25 界面活性剤が吸着した各樹脂板を引き上げ、水洗・乾燥後、3N塩酸水溶液に塩化パラジウムを0.1重量%溶解するとともに塩化錫を5重畳%溶解し50°Cに加熱された触媒溶液中に3分間浸漬し、次いでパラ

ジウムを活性化するために、1 N 塩酸水溶液に3分間浸漬した。これにより触媒が吸着しためっき用の樹脂板を得た。

その後、40°Cに保温された化学ニッケルめっき浴中に各めっき用樹脂板を浸漬し、10分間ニッケルめっき被膜を析出させた。析出したニッケルめっき被膜の厚さは0.5 μmであった。続いて硫酸銅系Cu電気めっき浴にて、ニッケルめっき被膜の表面に銅めっきを100 μm析出させた。

得られた各樹脂板のめっき被膜に樹脂板に達する切り込みを1cm幅で入れ、引張り試験機にてめっき被膜の付着強度を判定した。また各樹脂板の外観を目視で評価した。結果を第1表に示す。

実施例9

純水に代えて濃度5重量%の過塩素酸ナトリウム水溶液を用いたこと以外は実施例8と同様に5水準の紫外線処理を行った。そして各樹脂板について実施例8と同様にしてめっき被膜を形成し、同様にして付着強度を測定するとともに外観を評価した。結果を第1表に示す。

実施例10

純水に代えて濃度5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いたこと以外は実施例8と同様に5水準の紫外線処理を行った。そして各樹脂板について実施例8と同様にしてめっき被膜を形成し、同様にして付着強度を測定するとともに外観を評価した。結果を第1表に示す。

比較例1

大気中で紫外線を照射したこと以外は実施例8と同様にして、5水準の紫外線処理を行った。そして各樹脂板について実施例8と同様にしてめっき被膜を形成し、同様にして付着強度を判定するとともに外観を評価した。結果を第1表に示す。

<評価>

第 1 表

	UV 照射条件	UV 照射時間 (分)	付着強度 (kgf/cm)	樹脂板外観
実施例 8	水中	1	付着せず	異常無し
		3	付着せず	異常無し
		5	0.5	異常無し
		7	1.0	異常無し
		10	1.2	異常無し
実施例 9	過塩素酸ナトリウム水溶液中	1	0.6	異常無し
		3	1.2	異常無し
		5	1.2	異常無し
		7	1.3	異常無し
		10	1.4	異常無し
実施例 10	水酸化ナトリウム水溶液中	1	付着せず	異常無し
		3	0.6	異常無し
		5	0.9	異常無し
		7	1.3	異常無し
		10	1.3	異常無し
比較例 1	大気中	1	付着せず	異常無し
		3	付着せず	異常無し
		5	0.5	反り
		7	1.2	反り
		10	0.9	反り

第1表より、比較例1では5分以上の紫外線照射によって樹脂板が熱変形しているのに対し、各実施例では10分の紫外線照射でも熱変形が防止されていることが明らかである。これは水又は水溶液によって樹脂板の過熱が防止されたことに起因していると考えられる。

5 そして実施例9及び実施例10で処理されたものは、実施例8で処理されたものに比べて付着強度が大きく向上している。したがって、水中よりも酸化剤又はアルカリの水溶液中で紫外線処理するのが好ましいことが明らかである。

また例えば実施例9と実施例8を比較すると、過塩素酸ナトリウム水溶液中で3～5分間紫外線照射処理したものは、水中で10分間紫外線照射処理したのと同等の付着強度が得られている。したがって過塩素酸ナトリウム水溶液中で紫外線照射すれば、水中で照射する場合に比べて照射時間を短縮することができ、生産性が向上する。

さらに比較例1で10分間紫外線処理したものは、7分間紫外線処理したものに比べて付着強度が低下しているのに対し、実施例8では10分間の紫外線処理したものは7分間紫外線処理したものに比べて付着強度がさらに向上していることがわかる。すなわち水中で紫外線を照射することで、長時間照射時の付着強度の低下を防止することができる。

実施例11

20 不導体製品として、ABS樹脂から成形されたラジエータグリルを用いた。このラジエータグリルを、下部に20箇所のエアバプリング口を備えた透明石英容器内に満たされた純水中に浸漬し、エアバプリング口からエアをバーリングしながら、実施例8と同様にして紫外線を15分間照射した。その後実施例8と同様にしてめっき被膜を形成した。

実施例12

不導体製品として実施例11と同様のラジエータグリルを用い、エア

バブリングを行わなかったこと以外は実施例 1 1 と同様にして紫外線を照射し、同様にしてめっき被膜を形成した。

＜評価＞

実施例 1 1 と実施例 1 2 は、ラジエータグリルにいずれも変形は認められなかった。また実施例 1 2 では高圧水銀ランプからの光軸に対して死角となる陰の部分にめっき被膜が形成されていなかった。これはニッケルめっき被膜が付着しなかった（剥離した）ためである。一方実施例 1 1 では、ラジエータグリルの全面に高い付着強度でめっき被膜が形成されていた。これはエアバブリングによる効果であることが明らかである。

産業上の利用可能性

本発明の不導体製品のめっき方法によれば、環境負荷をかけずに、不導体製品の表面に強固に密着するめっき層を形成することができる。また、無電解めっき前の表面粗化及び極性基付与のための処理の際、無水クロム酸や過マンガン酸等の薬品を用いる必要がないため、環境汚染の問題が無く、廃液処理をわずかな処理費で行うことができ、経済的にも有利である。

また、樹脂製品を対象とする不導体製品のめっき方法によれば、樹脂製品の熱変形を確実に防止することができる。また紫外線照射時に酸化剤又はアルカリの水溶液を用いれば、めっき被膜の付着強度を向上させることができるので、紫外線の照射時間を短縮することが可能となり生産性が向上する。さらに紫外線照射時にバブリングを行えば、紫外線照射の死角となる陰の部分にも付着強度に優れためっき被膜を形成することができる。

さらに本発明の不導体製品のめっき方法によれば、耐久性や装飾性が

要求されるめっきされた不導体製品を得ることができる。そして、用い
る不導体製品の形状によって、板状のものにめっきしたものはプリント
配線板等として用いられ、微粒子状のものにめっきしたものは導電性微
粒子として、これをビヒクル中に分散させたものは、導電性接着剤や塗
5 料等として用いられる。また、めっきされた不導体製品は金属光沢を有
していてめっき被膜は素材表面に強固に付着しており、例えば、車輛、
情報機器、事務機器等の部品や装飾品等にも使用することができ、機能
性のめっき製品及び装飾めっき製品として極めて有用である。

請 求 の 範 囲

1. 半導体粉末を懸濁させた液に不導体製品を浸漬し、該液中で光を照射することにより、不導体製品の表面に極性基を形成させ、該極性基が形成された表面に無電解めっきを行うことを特徴とする不導体製品のめっき方法。
5
2. 半導体が二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、リン化ガリウム、炭化ケイ素、酸化インジウム及び酸化バナジウムで構成された群から選択されるものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の
10 不導体製品のめっき方法。
3. 半導体粉末の粒径が $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の不導体製品のめっき方法。
4. 半導体粉末を懸濁させた液が水性又は非水性の液であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の不導体製品のめっき方法。
15
5. 照射する光が紫外光又は可視光であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の不導体製品のめっき方法。
6. 極性基が不導体製品の表面に直接形成されるものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の不導体製品のめっき方法。
7. 不導体製品が樹脂、ゴム、セラミック及びガラスで構成された群から選択された材料を成形したものであることを特徴とする請求の範囲
20 第1項に記載の不導体製品のめっき方法。
8. 不導体製品が樹脂よりなり、該樹脂が半導体粉末を含有していることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の不導体製品のめっき方法。
9. 無電解めっきにより形成された無電解めっき層上に、さらに異種
25 又は同種の金属の電気めっきを行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の不導体製品のめっき方法。

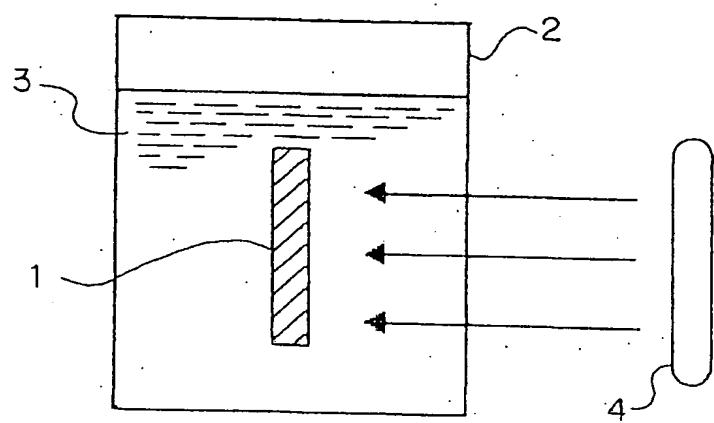
10. 無電解めっきにより形成された無電解めっき層上に、さらに異種又は同種の金属の無電解めっきを行うことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の不導体製品のめっき方法。
11. 無電解めっきに、ニッケル、銅、金、銀及びそれらの金属化合物で構成された群から選択された金属を用いることを特徴とする請求の範囲第9又は10項に記載の不導体製品のめっき方法。
5
12. 樹脂製品に水又は水溶液を介して紫外線を照射する紫外線処理を行った後に無電解めっきを行うことを特徴とする不導体製品のめっき方法。
- 10 13. 紫外線処理は、樹脂製品を水又は水溶液中に浸漬し気泡をバーリングしながら行うことを特徴とする請求の範囲第12項に記載の不導体製品のめっき方法。
14. 水溶液が酸化剤又はアルカリ物質を溶解した水溶液であることを特徴とする請求の範囲第12項に記載の不導体製品のめっき方法。
15. 紫外線処理を行った後で、無電解めっきを行う前に、樹脂製品に陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤の少なくとも一方とアルカリ成分とを含む溶液と接触させる第2の処理を行うことを特徴とする請求の範囲第12項に記載の不導体製品のめっき方法。
15
16. 無電解めっきにより形成された無電解めっき層上に、さらに異種又は同種の金属の電気めっきを行うことを特徴とする請求の範囲第12項に記載の不導体製品のめっき方法。
20
17. 無電解めっきにより形成された無電解めっき層上に、さらに異種又は同種の金属の無電解めっきを行うことを特徴とする請求の範囲第12項に記載の不導体製品のめっき方法。
18. 無電解めっきに、ニッケル、銅、金、銀及びそれらの金属化合物で構成された群から選択された金属を用いることを特徴とする請求の
25

範囲第 1 6 又は 1 7 項に記載の不導体製品のめっき方法。

1 9. 請求の範囲第 1、 9、 1 0、 1 2、 1 6、 1 7 項のいずれか 1 項に記載の方法によって得られるめっきされた不導体製品。

1 / 1

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C18/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C18/20Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5126921 A (Akira FUJISHIMA), 30 June, 1992 (30.06.92), Column 11, line 60 to column 13, line 7; Figs. 7, 8 & EP 464842 A & JP 4-202672 A	1-11
A	JP 2-285076 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 November, 1990 (22.11.90), Full text (Family: none)	1-11
Y A	US 4659587 A (Hitachi, Ltd.), 21 April, 1987 (21.04.87), Claims; column 3, line 35 to column 10, line 56; Figs. 1 to 5 & JP 61-186479 A	12, 14-19 13

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
29 October, 2002 (29.10.02)Date of mailing of the international search report
12 November, 2002 (12.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/08655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-88361 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 07 April, 1998 (07.04.98), Claims; Par. Nos. [0007] to [0021] (Family: none)	12,14-19 13
A	JP 8-253869 A (Sharp Corp.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims; Par. Nos. [0009] to [0038] (Family: none)	12-19
A	JP 50-75004 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 June, 1975 (20.06.75), Claims; page 2, upper left column, line 14 to page 4, lower left column, line 16 (Family: none)	12-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C23C18/20

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl' C23C18/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 5126921 A (Akira Fujishima) 1992. 06. 30, 第11欄第60行-第13欄第7行, Fig. 7, Fig. 8 & EP 464842 A & JP 4-202672 A	1-11
A	JP 2-285076 A (日立化成工業株式会社) 1990. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-11

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 02

国際調査報告の発送日

12.11.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

金 公 彦



4E 8925

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	U S 4 6 5 9 5 8 7 A (Hitachi, Ltd.)	12, 14-19
A	1987. 04. 21, 特許請求の範囲, 第3欄第35行-第10 欄第56行, Fig. 1-Fig. 5 & J P 61-186479 A	13
Y	J P 10-88361 A (古河電気工業株式会社)	12, 14-19
A	1998. 04. 07, 【特許請求の範囲】, 【0007】-【0 021】 (ファミリーなし)	13
A	J P 8-253869 A (シャープ株式会社) 1996. 10. 01, 【特許請求の範囲】, 【0009】-【0 038】 (ファミリーなし)	12-19
A	J P 50-75004 A (富士写真フィルム株式会社) 1975. 06. 20, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第14行- 第4頁左下欄第16行 (ファミリーなし)	12-19